

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

501

(11)Publication number : 01-111077
(43)Date of publication of application : 27.04.1989

(51)Int.Cl.

D06N 3/14
A43B 23/02
B32B 31/20

(21)Application number : 62-265880

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 21.10.1987

(72)Inventor : MIZOGUCHI IKUO

(54) PRODUCTION OF LEATHER-LIKE SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above sheet material having excellent hydrolysis resistance and giving high adhesivity, by applying a fine porous layer on a fiber substrate made of, e.g., interlocked short fibers, laminating a specific skin layer on the substrate via a specific polyurethane adhesive layer and hot-pressing the laminate.

CONSTITUTION: A polyurethane resin composed of polytetramethylene glycol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate is impregnated in a fibrous substrate such as interlocked short fibers, woven or knit fabric, etc., and coagulated to obtain a leather substrate having a fine porous layer. Separately, a polyurethane resin having a softening point of 130W160°C and composed of polycaprolactone glycol, a low-molecular weight glycol, an aliphatic or alicyclic diamine and an aromatic diisocyanate, etc., is applied to a releasing paper to form a surface skin layer, which is topped with an adhesive layer of a polyurethane resin having a softening point of 110W150°C and composed of a polyester/polytetramethylene glycol (at a weight ratio of 8/2W5/5) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. The above leather substrate is hot-pressed and integrated to the adhesive layer to obtain a leather-like sheet material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平1-111077

⑬ Int.Cl.

D 06 N 3/14
A 43 B 23/02
B 32 B 31/20

識別記号

1 0 1
1 0 1

庁内整理番号

7365-4F
A-6617-4F
6122-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 皮革様シート状物の製造方法

⑯ 特 願 昭62-265880

⑰ 出 願 昭62(1987)10月21日

⑱ 発 明 者 溝 口 郁 夫 栃木県足利市大沼田町1015-5
 ⑲ 出 願 人 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5
 ⑳ 代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

皮革様シート状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリテトラメチレングリコールと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として形成されたポリウレタン樹脂からなる微細多孔層を、短繊維交絡体、織布または編布からなる繊維基材の上に設けた皮革基材の前記微細多孔層の上に、

重量比8/2ないし5/5のポリエステル/ポリテトラメチレングリコールと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として合成された熱軟化点110ないし150℃のポリウレタン樹脂からなる接着剤層と、

ポリカプロラクトングリコール、低分子量グリコール、脂肪族または脂環式シアミン、および芳香族、脂肪族または脂環式ジイソシアネートより合成された熱軟化点130ないし160℃のポリウレタン樹脂からなる表皮層を積層し、一体化せ

しめることを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

(2) 前記接着剤層および表皮層を離型紙の上に塗布により順次形成し、次いでその上に前記微細多孔層の設けられた皮革基材を重ね、続いてロール間に通して加熱圧着し、その後前記離型紙より剥離することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、合成皮革や人工皮革として靴、靴、家具の表面材、車両の座席材、雑貨などに利用される皮革様シート状物の製造方法に関し、とりわけポリ塩化ビニルを主成分とする鞋底材を射出成形し脚皮材と一体化せしめて製作される射出成形靴の脚皮材としてきわめて有用な皮革様シート状物の製造方法に関する。

(従来技術)

従来より、合成皮革や人工皮革の脚皮材をラスト型に吊り込み続いてポリ塩化ビニルを主成分と

する靴底材を射出成形することにより運動靴等、比較的安価な靴が製作されているが、この場合皮革材と靴底材の接着性が問題となる。そこで、従来は、いわゆるプライマーを予め皮革材のうち靴底材と接触する部分に刷毛塗りの手作業で塗布しその後射出成形をするか、またはプライマーを裁断前の皮革様シート状物の表面にグラビア法によって数ミクロンの厚みで一面に塗布し続いて皮革材形状に裁断しその後射出成形をする方法が取られていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、刷毛塗りの方法では、作業効率がきわめて悪いだけでなく、靴底材との接着を完全にするために相当の余裕をもって(はみだし部分を作って)プライマーを塗布する必要があるしかも一定の巾で塗布することが困難であるため、皮革と靴底との境界部において剥むら等が発生し易く、外観意匠上好ましくなかった。

一方、グラビア塗布の方法では、特に皮革基材の微細多孔層の上に表皮層などの樹脂をグラビア

形靴の靴底材ときわめて高い接着力が得られ、かつ耐加水分解性などの特性にも優れた皮革様シート状物の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の皮革様シート状物の製造方法は、屈曲性、意匠的効果の優れた微細多孔層を有する皮革基材の上に、耐加水分解性に優れたポリ塩化ビニルと高い接着力が得られる表皮層ポリウレタン樹脂および微細多孔層とも表皮層とも接着性の良い接着剤層ポリウレタン樹脂を積層し、熱ロール等を用いて圧着する製法である。すなわち、本発明製造方法は、ポリテトラメチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として形成されたポリウレタン樹脂からなる微細多孔層を、短繊維交結体、織布または編布からなる繊維基材の上に設けた皮革基材の前記微細多孔層の上に、

重量比8/2ないし5/5のポリエステル/ポリテトラメチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として合成

法により塗布し同時に着色しその後エンボス加工を施した皮革様シート状物にあっては、エンボス加工柄を変化させない範囲内でプライマーの表面塗布処理をしようとするには、たかだか数ミクロンの厚さまでしか塗布できず、表面全体のプライマー被覆が困難であり、皮革材と靴底材の接着性を十分に改良することができないという問題があった。

従って、プライマーを用いずとも、ポリ塩化ビニルを主成分とする靴底材との接着性が十分に得られる皮革様シート状物が求められていた。

また、ポリ塩化ビニル組成物の靴底材をもつ射出成形靴の場合、該組成物中の金属安定剤や触媒などによって靴底材と接触する皮革材が悪影響を受け、とりわけ加水分解作用がひきおこされることがある。従って、皮革材用の合成皮革、人工皮革は、耐加水分解性に優れたものとすることが望まれる。

本発明は、上述の事情を考慮してなされたもので、その目的は、ポリ塩化ビニル材料特に射出成

された熱軟化点110ないし150℃のポリウレタン樹脂からなる接着剤層と、

ポリカプロラクトングリコール、低分子量グリコール、脂肪族または脂環式ジアミン、および芳香族、脂肪族または脂環式ジイソシアネートより合成された熱軟化点130ないし160℃のポリウレタン樹脂からなる表皮層を積層し、一体化せしめることを特徴とするものである。

より好ましい本発明の製造方法は、前記接着剤層および表皮層を離型紙の上に塗布により順次形成し、次いでその上に前記微細多孔層の設けられた皮革基材を重ね、続いてロール間に通して加熱圧着し、その後前記離型紙より剥離する方法である。ロール圧着は、離型紙と皮革基材の重ね合わせ物を、熱ロールと加圧ロールとの間に、離型紙を熱ロール側にして、通すことにより行なうのがよい。

以下、本発明皮革様シート状物の各層の構成についてさらに説明する。

(A) 表皮層

ポリカプロラクトングリコール、低分子量グリコール、脂肪族または脂環式ジアミン、および芳香族、脂肪族または脂環式ジイソシアネートより合成されたポリウレタン樹脂からなる。この樹脂の熱軟化点は、130ないし160℃の範囲内であることが必要とされる。熱軟化点が130℃未満であると、常温においても熱粘着性が強く皮革材の裁断、縫製、特に射出成形プロセスにおいて重大な支障を生じ、一方熱軟化点が160℃を越えると、射出成形において可塑化が不十分となり易く、結果としてポリ塩化ビニル主成分の靴底材との接着が不良となる場合が多くなる。また、表皮層の平均膜厚は、15ないし30 μ mであるのが好ましい。15 μ m未満の膜厚であると、接触する靴底材のポリ塩化ビニル組成物中に含まれる金属安定剤などがもたらす物性（例えば耐加水分解性）の低下が著しくなり、一方30 μ mを越える膜厚であると、表面の皮革様意匠が損なわれ、場合によっては屈曲性の低下をひきおこす。

上記表皮層ポリウレタン樹脂のイソシアネート

リテトラメチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として合成された熱軟化点110ないし150℃のポリウレタン樹脂からなる。

一般に微細多孔層の形成にあたり、各種の添加剤例えば界面活性剤、撥水剤等が添加されているが、これら添加剤が形成後も残留し、通常の場合接着性を損ねることが多い。

また通常耐加水分解性を改良する場合、従来、エステル基を含有しない成分例えばポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール／トリレンジイソシアネートなど、またはエステル基を含有するがきわめて耐加水分解性に優れた成分例えばポリカプロラクトングリコール／トリレンジイソシアネートなどを主成分とする二液型ポリウレタン樹脂が使用されてきた。しかし、この樹脂では、湿熱状態の下での結晶構造が本発明微細多孔層のポリウレタン樹脂と夫々異なるため、本発明の微細多孔層との接着性が非常に悪く、皮革様シート状物全体の接着力が著しく低下する。

成分としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネートが挙げられる。

また上記ポリウレタン樹脂の合成において添加される硬化触媒としては、例えばオクチル酸錫、オクチル酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属化合物、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン、ペンタメチルジエチルトリアミン、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の含窒素化合物などが挙げられる。さらに、必要に応じて抗酸化剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、防霉剤、防菌剤および着色顔料などを添加してもよい。

(B) 接着剤層

重量比8/2ないし5/5のポリエステル/ポ

また、耐加水分解性を改良するため、ポリテトラメチレングリコール／4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリウレタンエラストマーを使用した場合、微細多孔層との接着性はほぼ同質同構造である故良好となるものの、表皮層との接着性、特に湿熱状態での接着性が低下する。

本発明者は、鋭意研究の結果、ポリウレタン樹脂のポリエステルまたはポリオール成分としてのポリエステルとポリテトラメチレングリコールとの重量組成比を8/2ないし5/5に設定することにより、表皮層とも微細多孔層ともきわめて良好な接着性が得られかつその接着力が大々安定していることを見出したのである。

本発明の接着剤層は、熱軟化点110℃～150℃のポリウレタン樹脂であることが必要とされる。この範囲の熱軟化点をもつものであると、離型紙側からの加熱と同時のロール圧着によって熱活性化し、皮革基材と高くかつ安定した接着力をもって一体化する。この接着力の大きさおよび安定性は、従来の二液型ポリウレタン樹脂を使用し

た場合と比較して著しく高い。ロール加熱により熱活性化せしめる方法であるので、接着剤層の熱軟化点は表皮層のそれより10℃程度低い方がよい。

接着剤層の膜厚は、15～35μm程度が好ましく、15μm未満であると、表皮層の上に塗布するとき離型紙の凹凸により均一な被膜が形成されにくく、結果として安定した接着力が得られないことが多く、一方35μmを越えると、柔軟なポリウレタン樹脂であっても良好な接着力は得られるが、肝皮材として求められる外観、風合い、質感など満足に生じなくなる。

(C) 微細多孔層

ポリテトラメチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分として形成されたポリウレタン樹脂からなり、微細多孔構造をもつものである。

この層は、湿式凝固法または水分散型ポリウレタンエマルジョン乾式法により製造されるが、いずれの方法で微細多孔構造を形成してもよい。

含浸せしめたものでもよい。樹脂含浸の繊維基材は皮革としての風合い、物性が得られるため好ましく、特にポリウレタン樹脂の含浸されたものが最も好ましい。しかしながら、本発明において繊維基材は何等制限されず、人工皮革や合成皮革として慣用されるいずれの材料も使用することができる。

(実施例)

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、下記の実施例は本発明を何等制限するものではない。

実施例1

まず、8ナイロン(1.5デニール)70%と熱収縮性ポリエステル繊維(2.0デニール)30%よりなる短繊維交絡体をポリビニルアルコールで固定した後、それに、ポリテトラメチレングリコール/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とするポリウレタン樹脂(熱軟化点197℃、100%モジュラス40kg/m²)の15%ジメチルホルムアミド溶液を含

湿式凝固法とは、ポリウレタンエラストマーのジメチルホルムアミド溶液を作り、これを繊維基材の上に塗布した後水を主成分とする溶媒中で凝固させて微細多孔構造を形成する方法をいい、人工皮革や湿式合成皮革の基材の一般的な製法である。

また、乾式法とは、ポリウレタン樹脂の水分散液よりメカニカルフォームを形成するか、またはポリウレタン樹脂の水分散液を水より低い沸点の有機溶媒と混合し、沸点差を利用して微細多孔構造を形成するか、または低沸点有機溶剤を含むマイクロカプセルをポリウレタン樹脂の水分散液に添加し、加熱によりマイクロカプセル中の有機溶剤を気化させ、発泡させる方法をいう。

また、微細多孔層は、上記ポリウレタン樹脂に界面活性剤、顔料、撥水剤、消泡剤、柔軟剤、防霉剤、抗菌剤などを適宜添加してもよい。

(D) 繊維基材

短繊維交絡体、織布または編布からなる。あるいは、これらにポリウレタン樹脂等の合成樹脂を

浸させ、続いて水中で凝固せしめ、次にジメチルホルムアミド溶媒を充分に除去させ、次いでマングル等を用いて前記交絡体を絞り内部の液を排出し、その後片面を熱ロールに接触させて平滑な面をもつ1.2mm厚の基材とし、さらに、該基材上に、ポリテトラメチレングリコール/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とするポリウレタン樹脂(熱軟化点205℃、100%モジュラス50kg/m²)の20%溶液を塗布し、水中で凝固させ、その後乾燥した後155℃に加熱して表面平滑性を調整して皮革基材を得た。

一方、酸化チタンで白色に着色された、ポリカプロラクトングリコール/イソホロンジイソシアネート/エチレングリコール/ヘキサメチレンジアミンよりなる熱軟化点145℃のポリウレタン樹脂の22%イソプロピルアルコール/トルエン溶液を、皮紋を有する離型紙の上に塗布し、平均膜厚25μmの表皮層を形成し、次に該表皮層の上に、酸化チタンで白色に着色された、重量組成

比7/3のポリブチレンアジペート/ポリテトラメチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とする熱軟化点130℃のポリウレタン樹脂のジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン/トルエン溶液を塗布し、乾燥させて、平均膜厚25μmの接着剤層を形成した。

しかる後、この樹脂被覆の離型紙の裏面を表面温度155℃の熱ロールに接触させて熱活性化せしめると同時に、該離型紙および前記皮革基材を前記熱ロールと加圧ロールの間に通して圧着、一体化し、その後十分に冷却した後、離型紙より剥離して皮革様シート状物を得た。このシート状物は、各層間の接着強度が4.5kg/m²あり、各層が完全に接着していた。

而して、得られた皮革様シート状物を胛皮材に用いてポリ塩化ビニルを主成分とする靴底材を射出成形して製作した靴は、大変良好な耐加水分解性を有するとともに、胛皮材と靴底材の接着性がきわめて高く、着用テストの結果3ヶ月の着用

若性が良好であるとともに、射出成形などにより接触するポリ塩化ビニル材料との接着力がきわめて高いものとなる人工皮革または合成皮革を製造することができ、とりわけポリ塩化ビニルを靴底材の主成分とする射出成形靴の胛皮材の製造に有用であり、本発明胛皮材を備えた射出成形靴は、長期間の着用後においても亀裂、剥れ、永久しわなどの欠陥が発生せず、きわめて高い耐久性が得られる。

も十分に耐えられるものであることが確かめられた。

比較例

表皮層としてポリカプロラクトングリコール/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/1,4-ブタンジオールを主成分として合成された熱軟化点130℃のポリウレタン樹脂を用いたことを除き、実施例1と同様の材料を使用し、かつ実施例1と同様の方法により比較例の皮革様シート状物を加工した。

このシート状物は、接着剤層と微細多孔層との界面が剥離し易く、その接着強度は1.2kg/m²と低いものであった。

また、実施例1と同様の手順に従って射出成形靴を製作したところ、1ヶ月の着用テストにおいてその皮革様シート状物は表皮層が剥離してしまい、胛皮材として不十分なものであった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の皮革様シート状物の製造方法は、耐加水分解性および各層間の接

特許出願人

アキレス株式会社

代理人

弁理士

専

優 美



(ほか2名)

THIS PAGE BLANK (USPTO)